

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000448

International filing date: 11 January 2005 (11.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-005651
Filing date: 13 January 2004 (13.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

31. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 1 3 日
Date of Application:

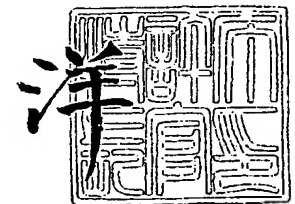
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 0 5 6 5 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 0 5 6 5 1]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 9 9 3 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 MSP0401-03
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B32B 15/08
C08G 73/10

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社 高分子研
究所内
【氏名】 横沢 伊裕

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社 高分子研
究所内
【氏名】 山口 裕章

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社 高分子研
究所内
【氏名】 番場 啓太

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社 高分子研
究所内
【氏名】 大久保 正夫

【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも表面をセラミック変性又は擬セラミック変性したポリイミドフィルム上に、セラミック上に金属めっき可能な湿式めっきプロセスによって金属導電層を形成してなるポリイミド金属積層体。

【請求項 2】

金属導電層が、無電解銅めっき層、その上の電解銅めっき層からなる請求項 1 に記載のポリイミド金属積層体。

【請求項 3】

さらに、100℃～350℃で1分間～10時間の加熱処理を施されてなる請求項 1 に記載のポリイミド金属積層体。

【請求項 4】

金属導電層が、少なくとも金属層のポリイミドフィルムに対する初期引き剥がし強度として90度ピール試験で0.5 kg/cmを有し、且つ150℃空気中でのエージング処理後においても0.5 kg/cm以上を有する請求項 1 記載のポリイミド金属積層体。

【請求項 5】

湿式めっきプロセスが、表面をアルミナ変性あるいはシリカ変性したフィルムに、セラミック上に、エッチング処理で除去可能な無電解金属酸化物下地層または無電解ニッケル下地層を形成した後に無電解銅めっきを施すことにより、密着性が向上し銅とポリイミド界面の酸化を防止して過熱時の密着性劣化を防止する事が可能である請求項 1 記載のポリイミド金属積層体。

【請求項 6】

ポリイミドフィルムが、50～200℃での熱膨張係数は $5 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$ cm/cm/℃ (MD、TDの平均)である請求項 1 記載のポリイミド金属積層体。

【請求項 7】

少なくとも表面をセラミック変性又は擬セラミック変性したポリイミドフィルム上に湿式めっきプロセスによって金属導電層が形成されてなり、金属層のポリイミドフィルムに対する初期引き剥がし強度が90度ピール試験で0.5 kg/cm以上で、且つ150℃空気中1週間(168時間)でのエージング処理後においても0.5 kg/cm以上であるポリイミド金属積層体。

【請求項 8】

少なくとも表面をセラミック変性又は擬セラミック変性したポリイミドフィルム上に、セラミック上に金属めっき可能な湿式めっきプロセスによって金属導電層を形成する工程を有し、上記金属めっきプロセス前あるいは金属めっきプロセスの途中で感光性レジスト層を形成したのちフォトリソプロセスでパターン形成部位のレジストを除去し、除去部に導電金属層のめっきを成長させる工程によって回路を形成してなるポリイミド回路基板。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリイミド金属積層体及びポリイミド回路基板

【技術分野】

【0001】

この発明は、ポリイミド基材と金属層との積層体およびポリイミド回路基板に関するものであり、特にポリイミドフィルム上に湿式めっきにより導電層を形成したポリイミド金属積層体およびポリイミド回路基板に関するものであり、特にフレキシブルなポリイミド金属積層体およびポリイミド回路基板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリイミド積層板としては、基体ポリイミド層の片面または両面に熱可塑性ポリイミドが積層されたものに銅箔を熱圧着したものや、銅箔上にポリイミド前駆体をキャストして焼成したものが製造されている。しかし、銅箔とポリイミドの密着性向上のため銅箔を粗面化している為、高精細化や高周波特性に十分対応出来るものでは無かった。この問題を解決すべくポリイミドフィルム上にシード金属層、下地導電金属層を真空蒸着やスパッタリングプロセスにより形成し、下地導電金属層を電極とした電解金属めっきにより導電層を形成し、ポリイミドフィルムと導電金属層の界面をフラットにした積層体が開発製造されている。

【0003】

しかし、この方法では真空プロセスと湿式プロセスが混在し製造工程が複雑である。特に真空プロセスで両面に導電層を形成する場合は、加熱したポリイミドから発生する気体の逃げ道が殆ど無く品質の低下を起しやすしい。

【0004】

一方でポリイミド基材に親水化処理等の前処理を行なった後に無電解銅めっき層やダイレクトプレーティングシステムにより下地導電層を形成し、電解銅めっきを積み上げる方法が検討されている。しかし、ブラインドビアやスルーホールビア等の表裏接続用途にとどまっており、回路形成に必要な広い面積のフィルム表面めっきは困難である。

【0005】

ポリイミドは基本的に化学めっきが困難であり、複雑な前処理や後処理によりめっきが形成された場合であっても十分な密着強度が得られない。更に、高温下でのエージング処理を続ける事で著しく密着強度が低下してしまうことが多い。これらの欠点を改良する目的でポリイミドフィルム表面にめっき金属と親和性のある低分子化合物を化学結合させる方法（特許文献1）や、化学めっき可能な別の樹脂被膜をポリイミドフィルム表面に形成する方法（特許文献2）が提案されている。

【0006】

これらは、ポリイミドフィルム製膜とは別工程で処理する必要があるため、金属箔積層体の全製造工程が複雑となることや、必ずしも形成される表面改質層の耐熱性が十分でない（特許文献3、特許文献4）。上記文献には、シリカ微分散ポリイミドフィルムに化学めっき法で金属層を形成する技術が提案されている。しかし、この方法では、一般的な無電解銅メッキが用いられており初期ピール強度こそ良好な値が得られているものの、高温エージング処理によるピール強度の挙動は記述が無い。また、ポリイミドフィルムの線膨張係数制御の配慮がなされていないため、金属箔積層体を回路基板材料として用いた場合、寸法安定性を保つことが困難である（特許文献5、特許文献6）。

【0007】

上記公報には、ポリイミドフィルム製膜時にインラインで化学めっき触媒をフィルム表面に付与する技術が提案されている。この場合には金属箔積層体製造工程が簡略化され、金属箔のポリイミドフィルムへの密着力も優れるものが得られる。しかし、回路形成後も線間に化学めっき触媒が残存して電気絶縁性を劣化させるという問題点がある。

【0008】

【特許文献1】特開2002-208768号公報

出証特2005-3019937

- 【特許文献2】特開2001-168496号公報
【特許文献3】特開2003-136632号公報
【特許文献4】特開2003-200527号公報
【特許文献5】特開2000-289167号公報
【特許文献6】特開2002-64252公報号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、この発明の目的は、煩雑な真空プロセスを必要とせず、湿式めっき工程によって密着性が良く高温下でのエージング処理によっても実用的な密着性を保ち、かつ電気絶縁信頼性の良好なポリイミド金属積層体およびポリイミド回路基板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この発明は、少なくとも表面をセラミック変性又は擬セラミック変性したポリイミドフィルム上に、セラミック上に金属めっき可能な湿式めっきプロセスによって金属導電層が形成されてなるポリイミド金属積層体に関する。

【0011】

また、この発明は、少なくとも表面をセラミック変性又は擬セラミック変性したポリイミドフィルム上に湿式めっきプロセスによって金属導電層が形成されてなり、金属層のポリイミドフィルムに対する初期引き剥がし強度が90度ピール試験(5cm/分)で0.5kg/cm以上で、且つ150℃空气中1週間(168時間)でのエージング処理後においても0.5kg/cm以上であるポリイミド金属積層体に関する。

【0012】

さらに、この発明は、少なくとも表面をセラミック変性又は擬セラミック変性したポリイミドフィルム上に、セラミック上に金属めっき可能な湿式めっきプロセスによって金属導電層を形成する工程を有し、上記金属めっきプロセス前あるいは金属めっきプロセスの途中に感光性レジスト層を形成したのちフォトリソプロセスでパターン形成部位のレジストを除去し、除去部に導電金属層のめっきを成長させる工程によって回路が形成されてなるポリイミド回路基板に関する。

【発明の効果】

【0013】

この発明によれば、ポリイミドフィルムへの下地金属を蒸着するための煩雑な真空プロセスを必要とせず、湿式めっき工程によって密着性が良く高温下でのエージング処理によっても実用的な密着性を保ち、かつ電気絶縁信頼性の良好なポリイミド金属積層体およびポリイミド回路基板を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

- 1) 金属導電層が、無電解銅めっき層、その上の電解銅めっき層からなる前記のポリイミド金属積層体。
- 2) さらに、100℃～350℃で1分間～10時間の加熱処理を施されてなる前記のポリイミド金属積層体。
- 3) 金属導電層が、少なくとも金属層のポリイミドフィルムに対する初期引き剥がし強度として90度ピール試験(5cm/分)で0.5kg/cmを有し、且つ150℃空气中1週間(168時間)でのエージング処理後においても0.5kg/cm以上を有する前記のポリイミド金属積層体。
- 4) 湿式めっきプロセスが、表面をアルミナ変性あるいはシリカ変性したフィルムに、セラミック上に、エッチング処理で除去可能な無電解金属酸化物下地層または無電解ニッケル下地層を形成した後に無電解銅めっきを施すことにより、密着性が向上し銅とポリイミド界面の酸化を防止して過熱時の密着性劣化を防止する事が可能である前記のポリイミド金属積層体。

5) ポリイミドフィルムが、50-200℃での熱膨張係数は $5 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ (MD、TDの平均)である前記のポリイミド金属積層体。

【0015】

この明細書において、セラミック変性とは少なくとも表面の一部にアルミニウム酸化物、シリコン酸化物のようなセラミックの構造が形成されている状態を示し、擬セラミック変性とは少なくとも表面の一部がセラミック表面の状態あるいは公知の前処理で起こり得るような結合、例えば水酸化アルミやシリコンの水酸基、あるいはダングリングボンドなどが存在し、実質セラミック表面のように作用する状態であることを示す。

【0016】

この発明においては、少なくとも表面をセラミック変性または擬セラミック変性されたポリイミド基材とセラミック上に金属めっき可能な湿式めっきプロセスとを組み合わせることが重要である。セラミック変性または擬セラミック変性されたポリイミド基材の表面の作用は、あたかもセラミックのように振舞うため、セラミック上に金属めっき可能な湿式めっきプロセスにより良好な金属膜を形成する事が可能となり、密着性の良いポリイミド金属積層体を得る事ができる。また、金属めっきプロセス前あるいは金属めっきプロセスの途中で感光性レジスト層を形成したのちフォトリソプロセスでパターン形成部位のレジストを除去し、除去部に金属めっきを成長させ、適切な公知の後処理を行なう事により密着性のよいポリイミド回路基板を得る事が出来る。

【0017】

この発明における少なくとも表面をセラミック変性または擬セラミック変性されたポリイミド基材としては、製造法、組成、層構成等に特に制約は無いが、例えば特開平11-158276号公報に示されているように、ポリイミド前駆体溶液にアルミニウム酸化物の前駆体をドーブしてフィルム状に焼成したり、ポリイミド前駆体溶液から得られた自己支持性フィルム上にアルミニウム酸化物の前駆体の溶液をキャストして本焼成して得られた基材を用いる事ができる。

【0018】

あるいは、少なくとも表面をセラミック変性または擬セラミック変性されたポリイミド基材として、アルミニウム酸化物やシリコン酸化物の超微粒子をポリイミド前駆体溶液に混合し、または表面にキャストし焼成して得られた基材でもよい。また、ポリイミドの主鎖または／および側鎖に金属酸化物等の結合を含むものでも良く、基材表面にセラミックのように作用する状態が生じていれば形態や組成を限定するものではない。また基材表面は必ずしも全面変性されていなくてもよく、回路形成時に十分な密着強度を得られる範囲内で離散的であったり網目状であっても良い。

【0019】

前記のポリイミド基材を構成するポリイミドとしては、50-200℃での熱膨張係数が $5 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ (MD、TDおよび平均のいずれも)であれば特に制限はなく、例えば、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および／またはピロメリット酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸成分とパラフェニレンジアミンおよび／または4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンとから、あるいは芳香族テトラカルボン酸成分および芳香族ジアミン成分の一部を他の芳香族テトラカルボン酸成分あるいは芳香族ジアミン成分や芳香族トリカルボン酸成分、例えばトリメリット酸無水物で置き換えて得られる。

【0020】

前記の少なくとも表面をセラミック変性または擬セラミック変性されたポリイミド基材は、例えばポリイミドの前駆体であるポリアミック酸の溶液から得られた自己支持性フィルムにアルミニウム化合物、シリカなどのセラミック成分を含む溶液を塗布した後乾燥して得られたアルミニウム成分を含有する乾燥フィルムを、420℃以上、好ましくは430-520℃の温度で、好適には2-30分間程度加熱してイミド化を完了させることによって得ることができる。

【0021】

前記のアルミニウム化合物としては、ポリアミック酸溶液に可溶性のアルミニウム化合物を好適に使用することができる。これらのアルミニウム化合物としては、例えば水酸化アルミニウムや、アルミニウムモノエチルアセテートジイソプロピレート、アルミニウムジエチルアセテートモノイソプロピレート、アルミニウムトリアセチルアセトネート、アルミニウムトリエチルアセトアセテート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレートなどの有機アルミニウム化合物が挙げられ、特に有機アルミニウム化合物としてはアルミニウムトリアセチルアセトネートが好ましい。

【0022】

前記の自己支持性フィルムは、例えば前記の酸成分およびジアミン成分を有機溶媒中、約100℃以下、特に20～60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドーブ液として使用し、そのドーブ液を支持体に流延し、70～200℃程度に乾燥して薄膜を形成し、支持体から剥離して得ることができる。この剥離を容易に行うことができるように、有機リン化合物、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分（ポリマー）濃度に対して0.01～1%の範囲で添加することができる。

【0023】

前記のポリアミック酸の製造に使用する有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタムなどが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、前記のイミド化促進の目的で、原料溶液中に塩基性有機化合物を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、トリエチルアミン等をポリアミック酸重合時に固形分濃度に対して0.1～10重量%の割合で使用することができる。

【0024】

この発明における、セラミック上に金属めっき可能な湿式めっきプロセスとしては特に制約は無いが、例えば上村工業株式会社のジントラプロセスやメルテックス株式会社のメルプレートG・Siプロセスで下地層を形成したうえで電極めっきを積み上げていく方法があげられる。ジントラプロセスでは特開2003-247076号公報に示されるようにセラミック（ソーダライムガラス）上に密着性のよい金属膜を得ている。

【0025】

このプロセスはめっき基材上に薬液浸漬でSn、Ag、Pdを有する触媒層を形成した後、無電解めっきにより亜鉛含有水酸化インジウム下地層を形成し、更に処理液に浸漬して触媒金属層を形成して無電解銅めっきを施すものである。更に無電解銅めっき層を電極として電解銅めっきを施し必要な膜厚を得ることが出来る。メルプレートG・Siプロセス（メルテックス株式会社）はセラミック上の無電解のNiめっきプロセスであり、Niめっき後に同様に無電解及び電解銅めっきによって導電金属層を得る事ができる。

【0026】

この発明のポリイミド金属積層体について、代表的な製造工程の例である図1を用いて説明する。図1において、101は表面を擬セラミック変性されたポリイミドフィルムである。工程11では通常の脱脂洗浄処理の後、下地層形成のための触媒102を付与し、工程12で無電解めっきにより亜鉛含有水酸化インジウム下地層103を形成する。次に工程13で無電解銅めっきのための触媒104を付与した後、工程14で無電解銅めっきにより電解銅めっきのための電極層105を形成する。更に、工程15で電解銅めっきによって導電金属層106を形成する事によりポリイミド銅積層体を得ている。工程11から工程15はすべて湿式工程よりなる。

【0027】

この発明のポリイミド両面回路基板について、代表的な製造工程の例である図2～図4を用いて説明する。ここでは、両面回路の一括形成の代表例を示してある。図2～図4にお

いて、101から105は図1と同じである。まず工程200でフィルム101に表裏を導通させるための貫通孔206を空ける。孔の加工方法はパンチ加工、レーザー加工等があげられ表裏を貫通させるものであれば何でも良い。工程201から工程204までは基板の両面及び貫通孔内を同時に処理する事を除いては図1と同じであり、各々11から14に対応する。

【0028】

表裏及び貫通孔内に電解銅めっきのための電極層105が形成されたポリイミド基材に、工程205でドライフィルムタイプのネガ型フォトリソグリス207を表裏に貼り付ける。次に工程206では、マスクに描画された回路パターンを露光によりフォトリソグリスに転写して回路を形成しない部位208を感光させ、工程207の現像により回路を形成する部位の未露光レジストを取り除く。

【0029】

ここでは、回路厚みの得やすいネガ型のドライフィルムフォトリソグリスを示したが、ポジ型の場合は回路を形成する部位を感光させれば良く、また必要な厚さが得られれば液状のフォトリソグリスを用いても良い。次に工程208はレジストを除去した部位に回路を形成するために電解銅めっきで導電層209を形成する。ここで不用となったレジストは工程209でアルカリ溶液等で除去し、更に、工程210で回路非形成部位の不用な無電解銅めっき層及び下地層をマイクロエッチ等で除去することにより、両面ポリイミド回路基板が得られる。

【0030】

ここで、ポリイミドフィルムの表面だけが擬セラミック変性されている場合は貫通孔内のめっき密着性が低下する場合もあるが、表裏の密着性の高い銅層と一体化しているため実用上問題とはならない。ここで、工程206および工程207以外はすべて湿式プロセスである。

【0031】

また、ここでは導電層として銅を形成する場合を示したが湿式めっき可能な金属であれば何ら制限されることは無く、また、良質な導電層の厚みを十分得る為の例として、ここでは電解銅めっきの為の導電層として無電解銅めっき層を形成しているが、要求性能により無電解銅めっきだけでもよいし、あるいは下地層を導電層とした電解銅めっきだけでもよいし、電解銅めっきの電極層として無電解銅めっきで形成された金属とは異なる金属を電解銅めっきにより形成したものでもよい。また、セラミック上へのめっきに対して下地層形成が不用なプロセスであれば、この発明においても下地層の形成は必須ではない。

【0032】

この発明のポリイミド金属積層体は、両面の金属層を有し、好適には金属層のポリイミドフィルムに対する初期引き剥がし強度が90度ピール試験(5cm/分)で0.5kg/cmを有し、且つ150℃空气中1週間(168時間)でのエージング処理後において0.5kg/cm以上である。

【0033】

以下に実施例および比較例を示しこの発明をさらに具体的に説明するが、この発明は、何ら実施例および比較例に限定されることはない。

【0034】

参考例1

[少なくとも表面をセラミック変性又は擬セラミック変性したポリイミドフィルムの作製]

攪拌機、窒素導入管および還流管を備えた300mlガラス製反応容器に、N,N-ジメチルアセトアミド183gおよび0.1gのリン酸化合物(セパール365-100 中京油脂株式会社製)を加え、攪拌および窒素流通下、パラフェニレンジアミン10.81g(0.1000モル)を添加し、50℃に保温し完全に溶解させた。この溶液に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.229g(0.09935モル)を発熱に注意しながら除々に添加し、添加終了後50℃に保ったまま5時間反応を続け

出証特2005-3019937

た。この後、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2水和物0.2381g (0.00065モル)を溶解させた。得られたポリアミック酸溶液は褐色粘調液体であり、25℃における溶液粘度は約1500ポイズであった。このドープから別途製造したポリイミドフィルムの単一の層(25 μ m)として50-200℃での熱膨張係数は 15×10^{-6} cm/cm/℃ (MD、TDの平均)であった。

【0035】

前記のポリアミック酸溶液をガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がししてフレーム上に拘束して、2質量%のアルミニウムキレート化合物(川研ファインケミカル株式会社製、ALCH)のDMAc溶液を塗布した後、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み25 μ mのポリイミドフィルムを得た。

【0036】

参考例2

参考例1の表面改質に用いたアルミ系塗工液の代わりに、シリカゾル(日産化学工業社製、平均粒径30nmのシリカゾル成分を20重量%含有するジメチルアセトアミド溶液)とシランカップリング剤(KBM-903、信越化学工業製)を用い、シリカゾル成分が2.5重量%とシランカップリング剤成分が0.5重量%含まれるジメチルアセトアミド溶液を塗工液として、参考例1の方法に順じて表面がシリカ変性された厚み25 μ mのポリイミドフィルムを形成した。

【実施例1】

【0037】

参考例1で得られた厚み25 μ mのポリイミドフィルムを、表1に示すめっきプロセス(上村工業社のジントラプロセス)により下地層、無電解銅めっき層を積み上げた。更に硫酸銅系電解めっき液中で電流密度3A/dm²で30分間の電解銅めっきを行い、これを200℃のオーブンで30分加熱処理を行なって、銅厚み10 μ mのポリイミド銅積層体を得た。ここで得られたポリイミド銅積層体の90度ピール強度の測定結果を比較例とともに表2に示す。

【0038】

さらに、大気中150℃のオーブンで長時間エージングを行なった後の90度ピール強度の測定結果を図5に示す。168時間経過後もピール強度の劣化は見られていない。

さらに、得られた積層体を用いて塩化第2鉄による公知のエッチング法により、40 μ mピッチの櫛型電極を形成し、櫛型電極上にソルダーレジスト膜(FS-510U:宇部興産社製、150℃1時間硬化)を形成し、85℃、85%Rhの環境下52Vのバイアス電圧を印加して絶縁信頼性試験を行なった結果を図6に示す。1000時間経過においても絶縁性の劣化は全く見られなかった。

【0039】

比較例1

厚み25 μ mの表面をプラズマ処理したポリイミドフィルム(UPILEX-S 宇部興産社製)を用いて実施例1と同じ処理を行なった。その結果銅の層は形成されたものの密着力は非常に弱く、ピール強度測定以前に剥離した。

【0040】

比較例2

厚み25 μ mのポリイミドフィルム(UPILEX-S 宇部興産社製)を用いて実施例1と同じ処理を行なった。その結果銅の層は全く形成されなかった。

【実施例2】

【0041】

参考例2で得られたフィルムを用い表1に示すめっきプロセス(上村工業社ジントラプロセス)により下地層、無電解銅めっき層を積み上げた。これに、15 μ mの厚みのドライフィルムタイプのフォトレジストSPG-152(旭化成社製)を温度70℃、圧力0.45MPaにてラミネート後、40 μ mピッチのパターンを投影露光機を用いて160mJ

露光し、30℃の1%炭酸ナトリウム水を用いて0.2MPaで30秒間スプレー現像を行ない回路形成部のフォトレジストを除去した。通常の酸性脱脂、酸洗の後、硫酸銅系めっき液を用い2A/dm²の電流密度で30分間電解めっきを行ない銅厚み8μmの回路パターンを形成した。ドライフィルムレジストを1%苛性ソーダ水溶液を用いて剥離した後、塩化鉄系のソフトエッチング液C-800(旭電化工業社製)を0.05MPaで1分間スプレーし、パターン未形成部の無電解銅層および下地層を除去しポリイミド回路基板を得た。3M社製スコッチテープを用いてパターンの引き剥がしテストを行ない、20倍の実態顕微鏡で観察した結果、パターンの剥離は観察されなかった。

【0042】

【表1】

<処理工程>

工程		薬剤	温度(℃)	時間
脱脂、表面調整	①	ジントラMTL-50	50	5分
触媒付与	②	ジントラMTS-17	25	30秒
	③	アクチベーター-MSA-27	25	30秒
	④	アクチベーター-A-10X	25	30秒
		②~④繰り返し		
無電解酸化物	⑤	ジントラHMT-70	65	2.5分
触媒付与	⑥	ジントラMTS-17	25	30秒
	⑦	アクチベーター-A-10X	25	30秒
無電解Cu	⑧	スルカフPEA	36	15分

※ 各工程間イオン交換水洗浄

【0043】

【表2】

	銅層の形成	銅積層体のピール強度 g/cm	
		初期値	150℃150h後
実施例1	○	700	800
比較例1	○	~0	—
比較例2	×	—	—

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】図1は、この発明のポリイミド金属積層体を得るための代表的な製造工程の例である。

【図2】図2は、この発明のポリイミド両面回路基板を得るための代表的な製造工程の例の第一工程である。

【図3】図3は、この発明のポリイミド両面回路基板を得るための代表的な製造工程の例の第二工程である。

【図4】図4は、この発明のポリイミド両面回路基板を得るための代表的な製造工程の例の第三工程である。

【図5】図5は、実施例1で得られたポリイミド銅積層体大気中150℃のオープンで長時間エージングを行なった後の90度ピール強度の測定結果である。

【図6】図6は、実施例1で得られたポリイミド銅積層体を用いて作製した40μmピッチの櫛型電極上にソルダーレジスト膜を形成し、85℃、85%Rhの環境下52Vのバイアス電圧を印加して絶縁信頼性試験を行なった結果である。その結果、

出証特2005-3019937

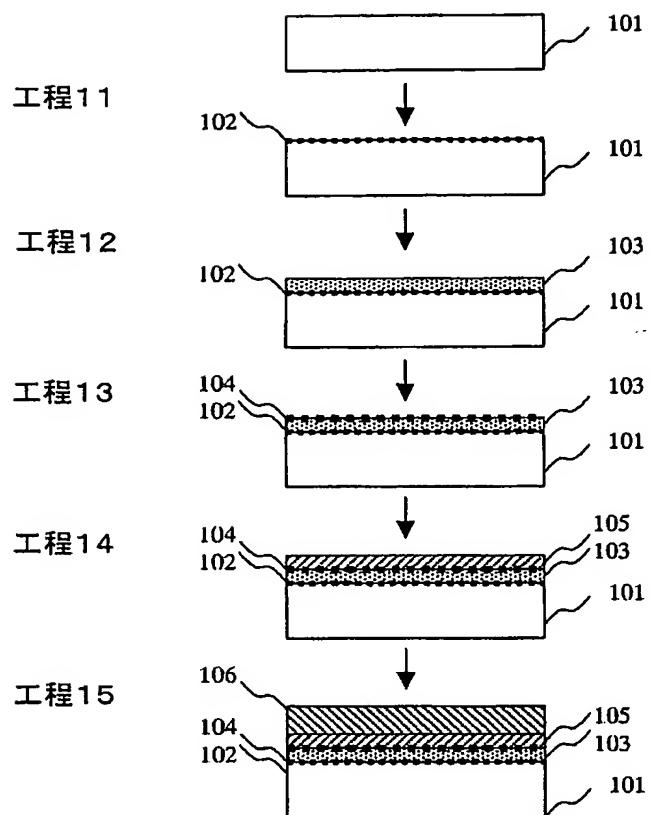
1000時間後も良好な電気絶縁抵抗を維持していた。

【符号の説明】

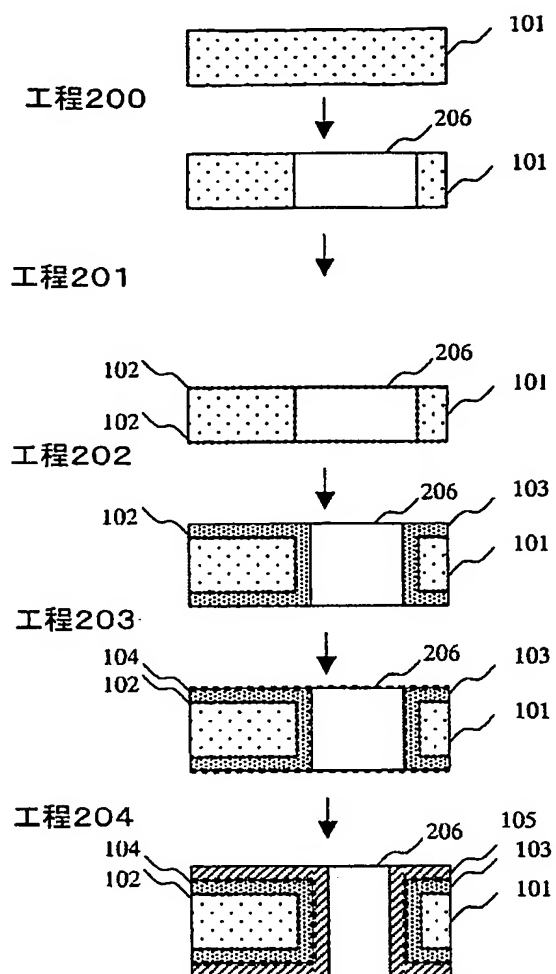
【0045】

- 101 表面を擬セラミック変性されたポリイミドフィルム
- 102 下地層形成の為の触媒
- 103 無電解めっきによる亜鉛含有水酸化インジウム下地層
- 104 無電解銅めっきの為の触媒
- 105 電解銅めっきのための電極層
- 106 電解銅めっきによって形成した導電金属層
- 206 表裏を導通させるための貫通孔
- 207 ドライフィルムタイプのネガ型フォトレジスト
- 208 回路を形成しない部位
- 209 電解銅めっきで形成した導電層

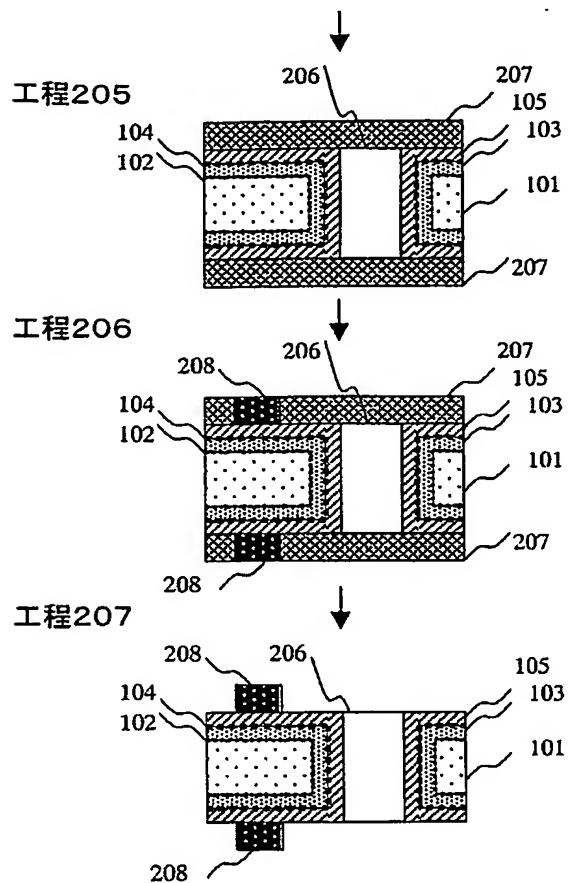
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】

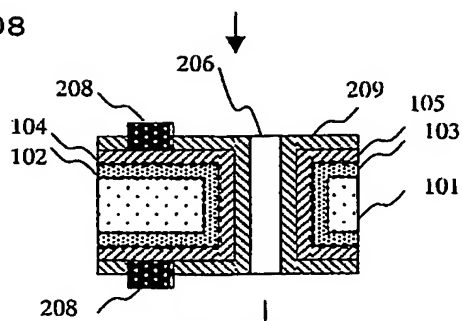


【図 3】

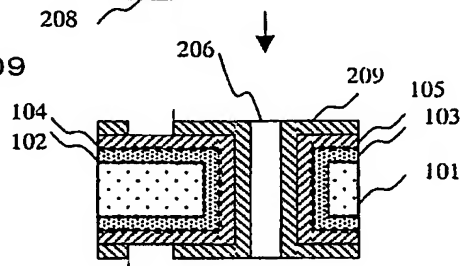


【図 4】

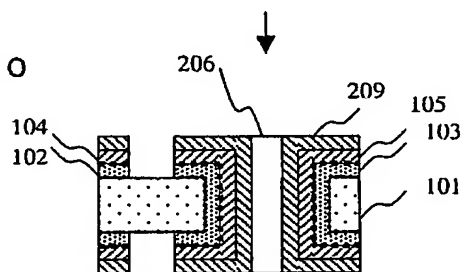
工程208



工程209

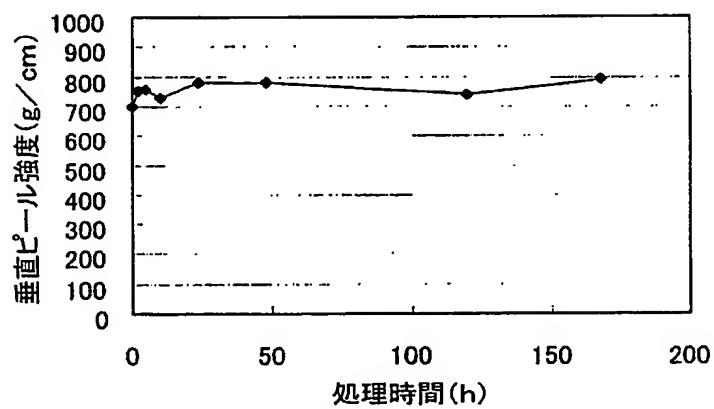


工程210

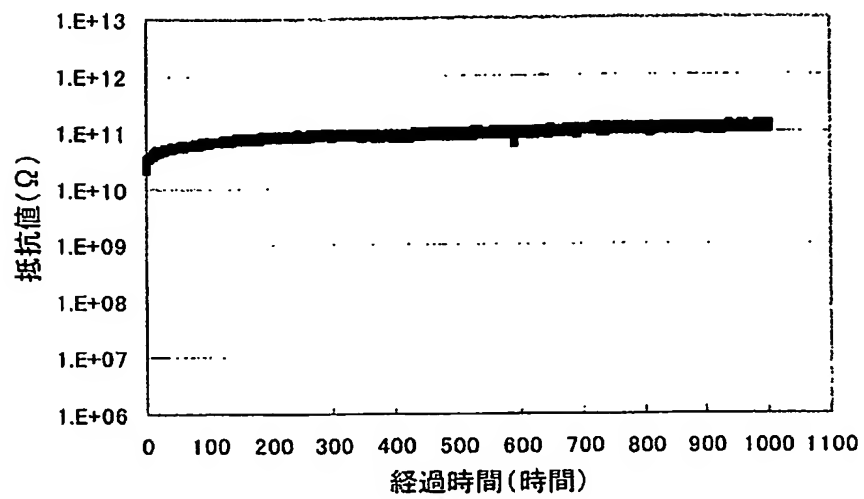


【図 5】

150°Cエージング



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 煩雑な真空プロセスを必要とせず、湿式めっき工程によって密着性が良く高温下でのエージング処理によっても実用的な密着性を保ち、かつ電気絶縁信頼性の良好なポリイミド金属積層体およびポリイミド回路基板を提供する。

【解決手段】 少なくとも表面をセラミック変性又は擬セラミック変性したポリイミドフィルム上に、セラミック上に金属めっき可能な湿式めっきプロセスによって金属導電層が形成されてなるポリイミド金属積層体、150℃空気中でのエージング処理後においても0.5kg/cm以上であるポリイミド金属積層体、及び金属めっきプロセス前あるいは金属めっきプロセスの途中に感光性レジスト層を形成したのちフォトリソプロセスでパターン形成部位のレジストを除去し、除去部に導電金属層のめっきを成長させる工程によって回路が形成されてなるポリイミド回路基板を提供する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-005651
受付番号	50400045360
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 1月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 1月13日
-------	-------------

特願 2004-005651

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名

宇部興産株式会社